Title	Ostwald RipeningにおけるFinite Volume Fraction効果(II理論I,相転移における秩序形成過程の動力学,科研費研究会報告)
Author(s)	徳山, 道夫; 川崎, 恭治; 榎本, 美久
Citation	物性研究 (1986), 46(4): 30-32
Issue Date	1986-07-20
URL	http://hdl.handle.net/2433/92107
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

Ostwald Ripening における Finite Volume Fraction 効果

東和大工　徳山道夫
九大理　川崎恭治，榎本美久

一相状態にある二元合金や混合液体などにおいて，温度や圧力などの外部パラメーターを急激に変化させ準安定状態にすると，二相状態への相分離が起こり，マイナリティ相のドロプレットが徐々に成長してゆく。[1] 特に，Ostwald Ripening として知られている，相分離の後期段階では大きなドロプレットが小さなドロプレットを犠牲にして成長し，小さなドロプレットはやがて消滅してゆく。

Ostwald Ripening に対する最初の理論は，Lifshitz-Slyozov[2] と Wagner[3] (LSW) によって独立に提案された。良く知られている結果は次の通りである。ドロプレットの平均半径 $\bar{R}(t)$ は $t^{1/3}$ で増大し，ドロプレット密度 $n(t)$ は t^{-1} で減衰する。また，半径 R をもつ確率分布を $f(R,t)$ とすると，スケーリング則 $f(R,t)=[n(t)/\bar{R}(t)]P_0(R/\bar{R}(t))$ が成立つ。ここでサイズ分布 $P_0(\rho)$ は時間に依らない関数である。しかし，彼らの理論はドロプレット間の空間相互作用を無視した分子場理論であり，マイナリティ相の Volume Fraction Q が零の極限のときのみ有効である。従って，サイズ分布 $P_0(\rho)$ は Q が有限の値をもつ，実際の実験のそれとは全く合わない。LSW の理論以来，多くの研究者達[4-8]によってドロプレット間の空間相互作用の効果を考慮した理論が提案されたが，それらの多くはそのような相互作用の静的な側面(ドリフト効果)のみを議論し，動的な側面(衝突効果)を無視してきた。ここでは，相分離の後期段階においてドロプレット間の遠距離衝突過程が重要な役割を演じていることを示す。この衝突は Lifshitz-Slyozov[2] によって議論された，ドロプレット間の直接的な衝突(近距離衝突)とは異なり，遮蔽距離 $\ell\,(=1/\sqrt{4\pi n(t)\bar{R}(t)})$ 程度離れたドロプレット間の間接的な衝突を意味する。これは，ドロプレットの成長が拡散に支配されていること，すなわちドロプレット間の相互作用がクーロンタイプの長距離相互作用であることによるものである。

最近我々は簡単なモデルの下に，マイナリティ相の平均的な運動(ドロプレットのサイズ分布)を記述しうる Kinetic 方程式の導出のみならず，そのまわりの揺らぎをも議論しうる統計力学的な理論を提案した。[9] 後期段階における，サイズ分布に対する主な結果は次の通りである。[10,11] 一体分布 $f(R,t)$ は，スケーリング則

$$f(R,t)=[n(t)/\bar{R}(t)]P(R/\bar{R}(t),K,\sqrt{Q}), \tag{1}$$

を満足する。密度 $n(t)$，平均半径 $\bar{R}(t)$ および遮蔽距離 $\ell(t)$ は成長則

$$n(t)=(3Q/4\pi m_3)\bar{R}(t)^{-3}, \tag{2}$$

$$\bar{R}(t)^3-\bar{R}(0)^3=K(Q)t, \tag{3}$$

$$\ell(t)=\bar{R}(t)\sqrt{m_3/3Q}, \tag{4}$$

に従う。ここに $K(Q)$ は成長率であり

$$K(Q)=\alpha D \lim_{\rho\to 0} p(\rho, K, \sqrt{Q})/\rho^2 , \qquad (5)$$

で与えられ，Volume Fraction Q に依存する。　サイズ分布 $p(\rho,K,\sqrt{Q})$ は時間に依存しない関数であり，2 階微分方程式

$$\left(4+\rho\frac{d}{d\rho}\right)p(\rho)=\left(\frac{3\alpha D}{K}\right)\frac{d}{d\rho}\frac{1}{\rho^2}\left[1-\rho+\sqrt{\frac{3Q}{m_3}}\{v(\rho)+\hat{C}(\rho)\}\right]p(\rho)\ , \qquad (6)$$

に従い，かつ境界条件

$$\int_0^\infty p(\rho)d\rho=\int_0^\infty \rho\, p(\rho)d\rho=1\ , \qquad (7)$$

を満足する。　ここで(6)式の右辺の $\sqrt{Q}$ のオーダーの2つの項は，空間相互作用による二つの効果である。　$v(\rho)$ はドリフト効果であり

$$v(\rho)=\rho(m_2-\rho)\ , \qquad (8)$$

で与えられる。　一方，演算子 $\hat{C}(\rho)$ は遠距離衝突過程による効果であり，

$$\hat{C}(\rho)p(\rho)=C(\rho)p(\rho)+\frac{d}{d\rho}E(\rho)p(\rho) \qquad (9)$$

で与えられる。　ここに $C(\rho)$, $E(\rho)$ は ρ の関数であり詳しくは論文10をご参照下さい。
m_n は n 次のモーメントであり

$$m_n=\int_0^\infty \rho^n p(\rho)d\rho \qquad (10)$$

で定義される。　$n(t)$ および $R(t)$ の時間依存性はLSW のそれと同じであるが，空間相互作用の効果が，サイズ分布 $p(\rho)$ と成長率Kの中に Volume Fraction Q を通して反映されている点がLSWとは異なっている。　もちろん，$Q\to 0$ の極限ではこれらの結果は正確にLSW のそれらと一致することは明らかである。

図1

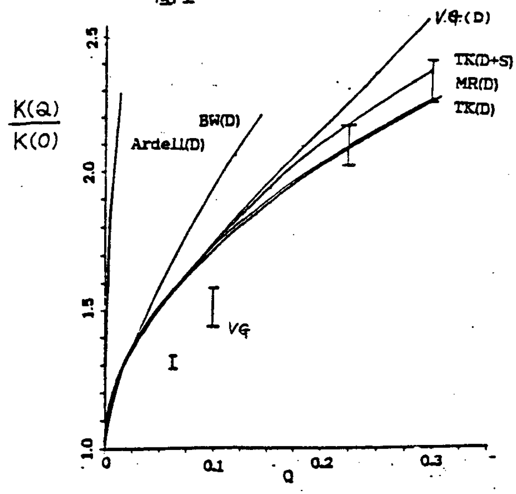


図2

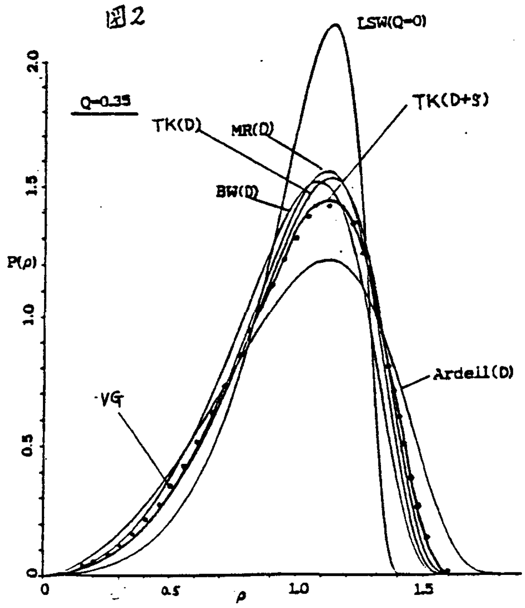
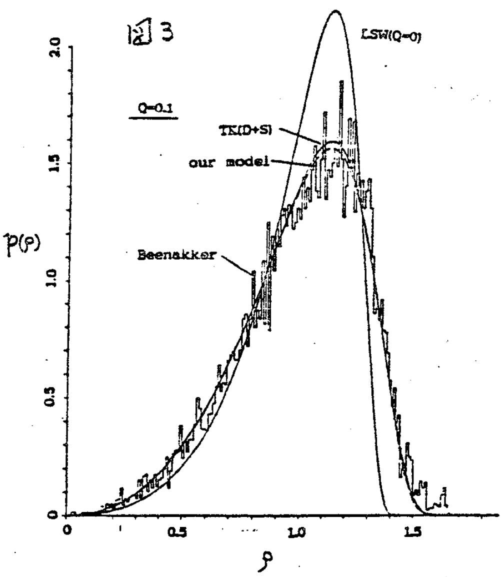


図1 に成長率KのQ依存性を示す。ドリフト効果のみを考慮した従来の理論 (Ardell[4], Brailsford-Wynblatt (BW)[5], Marqusee-Ross (MR)[6], Voorhees-Glickman (VG)[7]) の結果と比較される。　ここに TK(D) は(6)式において，$\sqrt{Q}$ のオーダーでドリフト項 $v(\rho)$ の

みを考慮した場合であり，TK(D+S)は衝突項$C(\rho)$をも含めた場合である。　遠距離衝突効果はQが大きくなるに従って，成長率Kを大きくするような働きをすることが分る。　縦線はVG[7]による計算機実験の結果である。　図2にQ=0.35のときのサイズ分布を示す。　従来の理論による結果も比較のために示してある。　黒丸はVG[7]による計算機実験の結果であり，TK(D+S)とよく合っている。　図2より分るように，遠距離衝突効果は分布のピークを低め，その半値幅を大きくするような働きをしている。　図3では，Q=0.1の場合のサイズ分布TK(D+S)と最近の異なった計算機実験との比較を示す。　ヒストグラムは，Beenakker[12]による計算機実験の結果であり，破線は我々のそれである。　ともにTK(D+S)とよく合っている。



上に示したように，相分離の後期段階では従来議論されてきたドリフト効果のみならず，遠距離衝突効果も重要な役割を演じていることが分る。　これは揺らぎにおいてはもっと明白な形で現われるであろう。　実際，我々の理論の特徴は，平均運動(サイズ分布)のみならず，その揺らぎ(構造関数)をも同じモデルの下に議論できる点にある。[9]　それによると，考えている体系には2種類のマクロな揺らぎが存在する。　一つは，初期のマクロな揺らぎに基づくものであり，他は，遠距離衝突過程によって励起されたものである。これらは，構造関数に異なった寄与をする。　特に，後者の揺らぎは構造関数のピークを高め，その半値幅を小さくするような役割を演じると考えられる。　これは現在研究中である。

文献

1) J.D. Gunton, M. San Miguel and P.S. Sahni: Phase Transition and Critical Phenomena, Vol.8, ed. C. Domb and J.L. Lebowitz (Academic Press, 1983).

2) I.M. Lifshitz and V.V. Slyozov, J.Phys.Chem.Solid 19 (1961)35.

3) C. Wagner, Z.Elektrochem. 65 (1961) 581.

4) A.J. Ardell, Acta.Met. 20 (1972) 61.

5) A.D. Brailsford and P. Wynblatt, Acta.Met. 27 (1979) 489.

6) J.A. Marqusee and J. Ross, J.Chem.Phys. 80 (1984) 536.

7) P.W. Voorhees and M.E. Glicksman, Acta.Met. 32 (1984) 2001,2013.

8) P.W. Vooehees, J.Stat.Phys. 38 (1985) 231.

9) M. Tokuyama and K. Kawasaki, Physica A123 (1984) 386.

10) M. Tokuyama, K. Kawasaki and Y. Enomoto, to be published in Physica A (1986).

11) Y. Enomoto, M. Tokuyama and K. Kawasaki, to be published in Acta.Met.(1986).

12) C.W.J. Beenakker, Preprint.